Ueber

α-Naphtolmonosulfosäuren und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Robert Herzfeld

aus Düsseldorf.

Leipzig-Reudnitz

Druck von Max Hoffmann

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0132

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle diesem, meinem hochverehrten Lehrer meinen Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. C. Engler für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Ebenso erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. Dieckhoff für seine freundlichen Hilfeleistungen während meiner Studienzeit an dieser Stelle meinen Dank abzustatten.

Einleitung.

Die Monosulfosäuren des α-Naphtols gehören bekanntlich zu den Ausgangsmaterialien wichtiger Farbstoffe und werden daher in der Technik in grossem Massstabe dargestellt. Indessen sind dieselben bis jetzt wissenschaftlich nur wenig untersucht. Es liegt dies daran, dass die Säuren und ihre Salze sehr schwer krystallisieren und die Krystalle an der Luft zerfliesslich oder in Wasser sehr leicht löslich sind.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, etwas näher auf die Darstellung geeigneter Salze einzugehen und einigermassen die innere Konstitution dieser Sulfosäuren des α-Naphtols darzulegen.

Bevor ich nun näher diese Versuche schildere, möchte ich noch eine kurze Zusammenstellung der Resultate liefern, welche bis jetzt erzielt wurden.

(1:2) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die am längsten bekannte und am eingehendsten untersuchte α-Naphtolmonosulfosäure ist die von Schaeffer[1]) im Jahre 1869 dargestellte Säure. Er erhielt dieselbe durch zweistündiges Erhitzen von α-Naphtol mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 100° C. Der Entdecker beschreibt dieselbe als lange, weisse, sich fettig anfühlende Nadeln vom Schmelzpunkt 101° C., die sehr zerfliesslich sind und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Er stellte drei Salze derselben dar.

[1]) Annalen 152. 293.

$C^{10}H^6 \begin{matrix} O \\ SO^3 \end{matrix} Pb$, $(C^{10}H^6 \begin{matrix} OH \\ SO^3 \end{matrix})^2 Pb$.

und $(C^{10}H^6 \begin{matrix} OH \\ SO^3 \end{matrix})^2 Ca$.

Claus und Oehler[1]), die sich ebenfalls mit der Untersuchung der Säure beschäftigt haben, sind zu keinem bemerkenswerten Resultate gekommen.

(1:3) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die (1:3) α-Naphtolmonosulfosäure entsteht nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]), wenn man entweder die Diazoverbindung der Amido G-Säure[3]) durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so erhaltene Naphtalindisulfosäure (1:3) mit Ätzalkalien bei Temperaturen von 200—220° C. verschmilzt, oder wenn man die Amido G-Säure durch Verschmelzen mit Alkali in Amidonaphtolmonosulfosäure G[4]) umwandelt, diese in ihre Diazoverbindung überführt, und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Die weitere Untersuchung dieser Säure hat sich Armstrong vorbehalten.

(1:4) α-Naphtolmonosulsäure.

Diese Säure wurde zuerst von Cleve[5]) dargestellt, welcher sie durch Reduktion der α-Nitronaphtalinparasulfosäure durch Diazotierung der Amidoverbindung und durch Kochen dieser Diazoverbindung mit verdünnter Säure erhielt.

Nevile und Winther erhielten sie im Jahre 1880 ebenfalls in Lösung durch Erhitzen der Diazoverbindung mit angesäuertem Wasser.

---

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 15. 313.

[2]) Deutsches Reichspatent 57545.

[3]) Deutsches Reichspatent 27378 und Ber. d. D. chem. Ges. 21. 3487.

[4]) Deutsches Reichspatent 53067.

[5]) Bull. de la société chim. 26. 241.

Von Erdmann[1]) wurde sie im Jahre 1888 aus Diazonaphtalinsulfosäure (1 : 4) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Die freie Säure krystallisierte als durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 170° C. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstand daraus Dinitronaphtal. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer verdünnten Lösung der Säure färbte sich dieselbe grüngelb. Durch Kaliumbichromat wurde die Säure in Naphtochinon übergeführt, während sie bei der Kombination mit diazotierter Naphtionsäure einen schönen, blaustichig roten Farbstoff (Azorubin S) lieferte, der durch Säuren und Alkalien nicht verändert wurde. Die Salze der Säure zur Krystallisation zu bringen gelang Erdmann nicht.

Im Jahre 1883 wurde die (1 : 4) α-Naphtolmonosulfosäure in den Veröffentlichungen verschiedener Patente besprochen.

Während in dem Patente von Dahl & Cie.[2]) nur die Darstellung angegeben wird, berichtet dasjenige vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim[3]) von der Löslichkeit ihres Natriumsalzes in neunzig prozentigem Alkohol.

Nach einem Verfahren der Aktiengesellschaft für Anilinfarben in Berlin[4]) kann dieselbe Säure auch in der Weise erhalten werden, dass man Naphtionsäure mit Natriumhydrat unter Druck verschmilzt.

Otto N. Witt und Herbert Kaufmann[5]) vermochten keine krystallisierten Salze derselben darzustellen, dagegen erhielten sie durch Behandlung der Sulfosäure

---

[1]) **Annalen 247. 341.**

[2]) **Patent-Anmeldung D. 1486.**

[3]) **Deutsches Reichspatent 26012.**

[4]) **Deutsches Reichspatent 46307.**

[5]) **Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24. 506.**

mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung eine Nitrososäure folgender Zusammensetzung:

$$C^{10}H^5 \begin{cases} OH\,(1) \\ NO\,(2) \\ SO^3\,(4) \end{cases}$$

Dieselbe giebt mit Eisensalzen grüne und mit Cobaltsalzen rote Färbungen. Ihre Natrium- und Baryumsalze krystallisieren gut.

(1:5) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die (1:5) α-Naphtolmonosulfosäure stellte ebenfalls Erdmann[1]) dar; und zwar ging er wieder von einer Nitroverbindung, der (1:5) Nitronaphtalinsulfosäure aus. Nach Reduktion und nachfolgender Diazotierung zersetzte er die Diazoverbindung durch Aufkochen mit verdünnter Säure.

Ewer und Pick[2]) erhielten dieselbe Säure durch Verschmelzen der α-Naphtalindisulfosäure (von Armstrong) mit Alkali. Salze und Derivate derselben sind noch nicht beschrieben.

(1:6) α-Naphtolmonosulfosäure.

Über die (1:6) α-Naphtolmonosulfosäure ist bis jetzt in der Litteratur noch nichts bekannt; mit der näheren Untersuchung derselben beschäftigt sich gegenwärtig Armstrong.

(1:7) α-Naphtolmonosulfosäure.

Durch einstündiges Erhitzen von einem Teil α-Naphtol mit vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 130° C. erhielten Liebmann und Studer[3]) eine Naphtolsusfosäure, deren Baryumsalz sie zwei Stunden mit

---

[1]) Bull. de la société chim. 24. 506.

[2]) Deutsches Reichspatent 41934.

[3]) Patent-Anmeldung L. 4227.

starker Salzsäure kochten. Aus der entstandenen α-Naphtolsulfosäure stellten sie wiederum das Baryumsalz dar.

(1:8) α-Naphtolmonosulfosäure.

Zur Darstellung der (1:8) α-Naphtolmonosulfosäure bediente sich Mensching[1]) im Jahre 1885 der Schöllkopf'schen α-Naphtylaminsulfosäure, welche er diazotierte und aufkochte. Das so erhaltene Anhydrid wird von Erdmann[2]) genauer beschrieben. Es besteht aus breiten, durchsichtigen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 154° C. In Alkohol sind die Krystalle schwer löslich; sie lösen sich jedoch leicht in heissem Benzol und Chloroform. Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck können sie unter geringer Zersetzung bei einer Temperatur von über 360° C. destilliert werden. Das Naphtsulton wird durch heisse Alkalilauge langsam unter Gelbfärbung gelöst, indem es in (1:8) α-Naphtolsulfosaures Salz übergeht. Erdmann stellte daraus das Natrium-, Ammonium- und Bleisalz dar. Dieselben vereinigen sich mit Diazoverbindungen zu unechten Farbstoffen.

Baum'sche Säure.

Durch Behandlung von α-Naphtol mit Schwefelsäureanhydrid in essigsaurer Lösung erhielt Baum[3]) ein Gemisch von Sulfosäuren, die er durch Darstellung der Baryum- und Strontiumsalze trennte.

Diese dürftigen Angaben habe ich in einigen Punkten zu ergänzen gesucht und ausser gut krystalli-

---

[1]) Deutsches Reichspatent 40571.
[2]) Annalen 247. 346.
[3]) Friedlaender, Theerfarbenfabr. I. S. 390.

sierenden Salzen namentlich auch die Nitrosoverbindungen der Sulfosäuren dargestellt.

Für die Darstellung der Salze erwies es sich in fast allen Fällen praktisch, die in Wasser leicht löslichen Verbindungen durch einen grossen Überschuss des Fällungsmittels abzuscheiden. Als besonders gutes Fällungsmittel erwies sich eine konzentrierte Lösung von Chlorzink, welche die Zinksalze in schönen Krystallen abschied.

Experimenteller Teil.

(1 : 2) α-Naphtolmonosulfosäure.

Den Angaben Schaeffers folgend erhitzte ich 100 g fein pulverisiertes α-Naphtol mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Nach drei viertel Stunden war sämtliches α-Naphthol gelöst; die dunkelrot gefärbte syrupöse Masse wurde in wenig Wasser aufgelöst. Es entstand jedoch sowohl beim Erwärmen, wie nach Zusatz von mehr Wasser eine schwache Trübung; sie rührte von nicht in Reaktion getretenen α-Napthol her — das in einer konzentrierten Lösung von α-Naphtolsulfosäure löslich ist — und konnte durch Schütteln mit Alkohol entfernt werden.

Die Trübung durch α-Napthol unberücksichtigt lassend, versetzte ich die in Wasser gelöste sulfurierte Masse mit einer konzentrierten Kochsalzlösung. Das ausfallende Natriumsalz zeigte sich durch Verunreinigung hellgelb gefärbt und wurde durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser in kurzen, weissen, strahlenförmig gruppierten Nadeln erhalten. Ich wusch den Niederschlag nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther aus, um ihn sowohl von dem nicht sulfurierten, als auch von dem durch Kochen des Naphtolsulfosauren Natriums zurückgebildeten α-Naphtol zu befreien.

Die Ausbeute des so dargestellten Salzes betrug 40% des angewandten Naphtols, gleich 23,5% der theoretischen Ausbeute.

Aus 5 g Natriumsalz wurden nun durch Zusatz von Chlorbaryum nach einmaligem Umkrystallisieren

4 g Baryumsalz dargestellt. Dasselbe besteht aus weissen kugeligen Aggregaten und unterscheidet sich von dem Natriumsalz durch eine geringere Löslichkeit in Wasser. Ausserdem tritt die bläuliche Fluorescenz durch Zusatz von Alkalien bei dem Baryumsalz in etwas stärkerem Masse auf, als bei dem Natriumsalz.

Die Analyse des α-Naphtolsulfosauren Baryums ergab folgende Resultate:

Es wurde auf 120° erhitzt:

I. 0,4185 g Substanz ergaben 0,012 g H^2O

II. 0,4375 g Substanz ergaben 0,013 g H^2O

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Ba + 1$ Mol. aqua = 3,00 %.

Gefunden: I. 2,87 %, II. 2,97 %.

Das getrocknete Salz wurde sodann verkohlt, mit Schwefelsäure befeuchtet und das Baryum als Baryumsulfat gewogen.

I. 0,4065 g Substanz ergaben 0,1605 g $BaSO^4$

II. 0,4245 g Substanz ergaben 0,1685 g $BaSO^4$

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Ba$: 23,44 % Ba.

Gefunden: I. 23,32 % Ba. II. 23,56 % Ba.

Die Kochsalz-haltige Mutterlauge des Natriumsalzes wurde nach Schaeffer mit Soda neutralisiert, zur Trockne verdampft, fein pulverisiert und mit absolutem Alkohol drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die gebildete ($\alpha^1\alpha^4$)-Sulfosäure soll so in Lösung gehen. In der That wurde der Alkohol tief dunkelblau fluorescierend, liess aber nach dem Eindampfen in Wasser äusserst leicht lösliche und in keiner Weise kystallisierbare Produkte zurück. Ein Auskochen des neutralisierten Produktes mit verdünntem Alkohol verlief ebenfalls resultatlos.

Da diese Art der Sulfierung von geringem Erfolge war, versuchte ich auf anderem Wege (Änderung der Mengenverhältnisse, der Temperatur, der Sulfurierungs-

dauer) zu einem besseren Ergebnis zu gelangen. Es zeigte sich, dass bei einem grossen Überschuss von Säure und kurzer Sulfurierungsdauer nur sehr geringe Mengen Monosulfosäure entstanden, dagegen sich bei denselben Mengenverhältnissen und längerer Einwirkung Gemische von Mono- und Polysulfosäuren bildeten. Ich sulfurierte zum Beispiel einen Teil α-Naphtol mit zwei Teilen hundertprozentiger Schwefelsäure auf folgende Weise:

In einem Porzellanbecher wurden 100 g fein pulverisiertes α-Napthol erst mit wenig hundertprozentiger Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerieben, wobei keine Erwärmung eintrat. Unter Umrühren wurde bis auf 45° C. erwärmt. Bei fortwährendem Umrühren entstand auf Zugabe der übrigen (an 200 g noch fehlenden) Schwefelsäure ein dünnflüssiger Brei, dessen Temperatur auf 75—80° C. stieg. Nach dem Erkalten löste sich die ganze Masse bis auf wenig Naphtol, das mit Benzol weggenommen wurde, leicht in Wasser. Die wässrige Lösung wurde in der Hitze mit konzentrierter Barythydratlösung versetzt. Die bräunliche Farbe schlug dabei in ein schmutziges Blau um; die Flüssigkeit färbte sich in alkalischem Zustande grünlich. Wenn sie noch schwach sauer war, wurde sie mit Baryumcarbonat neutralisiert, filtriert und abgekühlt. Bei Anwendung einer genügenden Menge Wasser setzten sich am Boden wenige schmutzige Krystalle an, die am besten abfiltriert werden. Nach dem Eindampfen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens schieden sich in grosser Menge verfilzte Nädelchen aus. Ihre Mutterlauge wurde auf zwei Drittteil eingedampft und mit Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten vollständig.

Meine Analysen ergaben, dass die Krystalle ein Gemisch von Di- und Trisulfosäure waren. Das Salz, zweimal umkrystallisiert, wurde bei 120° getrocknet:

I. 0,5956 g ergaben 0,3495 g $BaSO^4$

II. 0,35215 g ergaben 0,1882 g $BaSO^4$

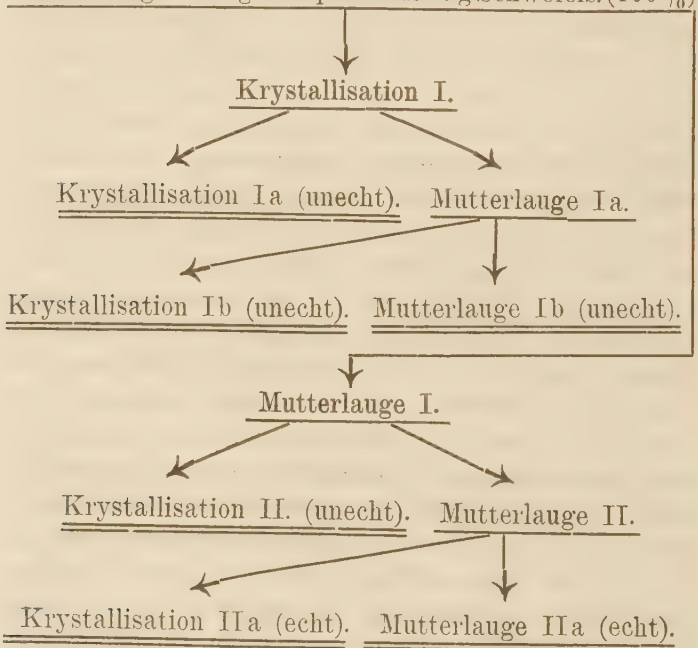
III. 0,2733 g ergaben 0,1468 g $BaSO^4$

Berechnet: 31,21 % Ba für zwei Sulfogruppen. 35,04 % Ba für drei Sulfogruppen.

Gefunden: I. 34,52 % Ba, II. 31,44 % Ba, III. 31,58 % Ba.

Das Resultat einer anderen Sulfierung ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sulfurierung von 20 g α-Naphtol mit 30 g Schwefels. (100 %)



Die auf diese Art erhaltenen Krystalle sowohl, wie die zurückbleibenden Mutterlaugen wurden mit Diazonaphtalinsulfosäure versetzt, wodurch Farbstoffe entstanden. Letztere wurden dann mit verdünnter Essigsäure auf ihre Echtheit geprüft. Durch Titration mit zehnprozentiger Diazobenzolchloridlösung fanden sich in den 25 g erhaltenen Salzes 18 % Monosulfosäure.

Bender[1]) hat schon darauf hingewiesen, dass die Bildung von Polysulfosäuren leichter vor sich gehe, als man früher annahm. In Übereinstimmung hiermit fiel folgender Versuch aus:

Ein Teil α-Naphtol wurde mit drei Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 80° erwärmt. Nach einiger Zeit wurde die Masse dickflüssig, und erstarrte beim Erkalten. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat alkalisch gemacht und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt. Dann wurde filtriert und eingedampft. Nur auf Zusatz von Alkohol zu der heissen Lösung krystallisierte nun das Baryumsalz in gut erkennbaren weissen Nadeln. Dieselben zersetzten sich bei 120° C.

Analyse des Baryumsalzes:

Es wurde bei 110° getrocknet.

3,2445 g Salz ergaben 0,1425 g H^2O.

Berechnet für $C^{20}H^{10}O^{20}S^6Ba^3 + 3$ Mol. aqua: 4,4 % H^2O.

Gefunden: 4,39 % H^2O.

I. 0,2435 g Salz ergaben 0,144 g $BaSO^4$

II. 0,2635 g Salz ergaben 0,156 g $BaSO^4$

Berechnet für $C^{20}H^{10}O^{20}S^6Ba^3$: 35,04 % Ba.

Gefunden: 34,92 % Ba.

Es hatte sich also eine Trifulsosäure gebildet. Zur Charakterisierung wurde dieselbe nitriert; dadurch entstand Naphtolgelb S, dessen Kaliumsalz schwer, dessen Natriumsalz in Wasser leicht löslich ist[2]).

Eine Methode, nach welcher sich eine reichliche Menge (1 : 2) α-Naphtolmonosulfosäure darstellen lässt, ist folgende:

Gleiche Mengen fein pulverisiertes α-Naphtol und

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22.993.

[2]) Friedlaender, Theerfarbenfabr. I. S. 327.

konzentrierte Schwefelsäure (je 100 g.) werden unter gutem Umrühren auf 60—70° C. erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt vollständige Lösung ein; die in der Kälte erstarrende Masse wird in Wasser gelöst und mit Benzol extrahiert.

Nach Abdampfen des Benzols hinterblieben 16 g α-Naphtol.

Aus der Lösung fällt mit konzentrierter Chlorkaliumlösung ein weisses Kaliumsalz in kurzen, strahlenförmig gruppierten, sich sandig anfühlenden Nädelchen aus. Dasselbe ist in heissem Wasser sehr leicht löslich. Durch langsames Verdunsten grössere Krystalle herzustellen, blieb erfolglos. Die Zersetzung beginnt bei 150° C.

Diese Säure giebt mit Diazoverbindungen kombiniert, unechte Farbstoffe. So erhält man zum Beispiel durch Zusatz von Diazonaphtalinsulfosäure zu einer alkalischen Lösung derselben einen roten Farbstoff, der durch Säuren gelb gefärbt wird.

Aus den restierenden 84 g α-Naphtol erhielt ich 76 g Kaliumsalz, das ist 90%, was einem Prozentsatz 49,7 der theoretischen Ausbeute entspricht. Bei Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure wurde nur eine Ausbeute von 23,5% erzielt.

Analyse des Kaliumsalzes:

Es wurde bei 140° getrocknet.

1,8968 g Salz ergaben 0,0641 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^7O^4SK + 0{,}5$ Mol. aqua: 3,32% H^2O.

Gefunden: 3,38% H^2O.

1,0267 g Salz ergaben 0,3412 g K^2SO^4.

Berechnet für $C^{10}H^7O^4SK$: 14,89% K.

Gefunden: 14,87% K.

Das Baryumsalz dieser Säure, sowie das Natriumsalz krystallisieren nicht gut; das Calciumsalz fällt nur

in einer Chlorcalcium enthaltenden Lösung aus. Das Zinksalz krystallisiert auf Zusatz von Chlorzink in kleinen, dünnen Platten. Krystallisierte Blei-, Eisen- und Kupfersalze konnten nicht erhalten werden; eine Lösung von Silbernitrat wird durch die Sulfosäure reduziert. Dagegen sind die Kalium-, Natrium-, Baryum- und Calciumsalze einer Nitrosoverbindung dieser Säure leicht darstellbar. Von diesen ist das Baryumsalz ziemlich schwer löslich.

Am besten stellt man das Kaliumsalz der Nitrosoverbindung in der Weise dar, dass man die Lösungen eines Moleküls Säure und eines Moleküls Nitrit unter Umrühren so lange mit Essigsäure in der Kälte vorsichtig versetzt, bis der Geruch nach Essigsäure nicht mehr verschwindet. Nach kurzer Zeit fallen glänzende, hellgelb gefärbte Nädelchen aus, welche unter dem Mikroskope eine strahlenförmige Lagerung erkennen lassen. Da ich mich davon überzeugt habe, dass bei Anwendung von mehr als einem Molekül Nitrit der Geruch nach salpetriger Säure auftritt, also der Überschuss nicht zur Nitrosierung verwendet wird, ist es ratsam, zur Vermeidung der Oxydation nur die berechnete Menge Nitrit in Anwendung zu bringen. Die Krystalle der Nitrososalze müssen gut getrocknet, rasch in wenig heissem Wasser gelöst, abgekühlt und wieder getrocknet werden, da sie sich durch Liegen an der Luft in feuchtem Zustande sehr leicht bräunen.

Die Nitrososäure giebt mit Eisensalzen keine Färbung; ein Zeichen dafür, dass die Nitrosogruppe sich nicht in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindet. Die Säure zersetzt sich zwischen 160 und 180° C. plötzlich unter Entwicklung roter Dämpfe und hinterlässt einen nach Naphtochinon riechenden Rückstand.

Analyse des Nitroso-α-Naphtolsulfosauren Kaliums:

Es wurde bei 120° C. getrocknet.

I. 0,4903 g Salz ergaben 0,0853 g H^2O.

II. 0,4682 g Salz ergaben 0,0812 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^6O^5SNK + 0{,}5$ Mol aqua: 17,8% H^2O.

Gefunden: I. 17,4% H^2O. II. 17,34% H^2O.

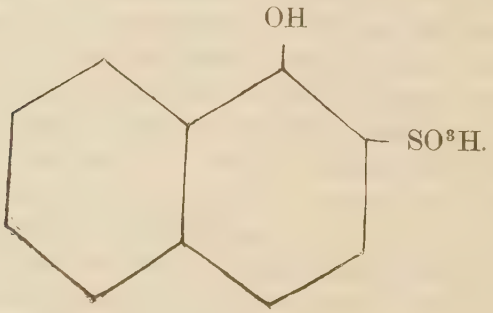
I. 0,405 g Substanz ergaben 0,1193 g K^2SO^4.

II. 0,387 g Substanz ergaben 0,1135 g K^2SO^4.

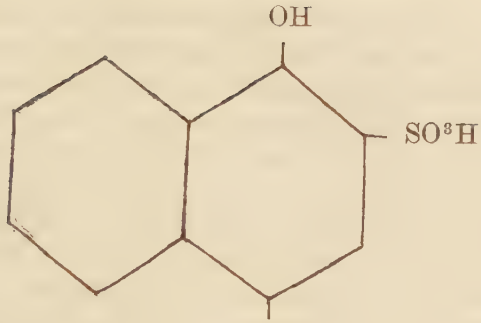
Berechnet für $C^{10}H^6O^5SNK$: 13,33% K.

Gefunden: I. 13,21% K. II. 13,15% K.

Sowohl die Nitrososulfosäure, wie die Sulfosäure gehen beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Dinitro-α-Naphtol von der Stellung (1 : 2 : 4) (Martiusgelb) über, was an seiner Unlöslichkeit in Wasser leicht erkennbar ist. Wie oben erwähnt, kann bei der Nitrosierung die Nitrosogruppe nicht in die Stellung (2) getreten sein, weil die Nitrososäure keine Färbung mit Eisensalzen giebt. Daher kann die Stellung (2) nur durch die Sulfogruppe besetzt sein; der Schaeffer'schen Säure kommt deshalb folgende Konstitutionsformel zu:



Der Nitrososäure muss infolge ihrer Nitrierbarkeit zu Martiusgelb die Formel:



zugesprochen werden.

Baum'sche Säure.

Die Baum'sche Säure ist vollständig identisch mit der eben beschriebenen (1 : 2) α-Naphtolsulfosäure.

Ihr in heissem Wasser leicht lösliches Kaliumsalz besteht aus strahlenförmig gruppierten, sich sandig anfühlenden Nädelchen. Dieses Salz giebt mit Diazonaphtalinsulfosäure in alkalischer Lösung einen roten Farbstoff, der durch Essigsäure gelb wird. Die Nitrosoverbindung der Säure kann in gut krystallisierten Salzen erhalten werden, von welchen sich das Baryumsalz wieder durch seine geringere Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Das Kaliumsalz liefert mit Eisensalzen ebenfalls keine Färbung und wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Martinsgelb umgewandelt.

Aus der Gleichheit der Reaktionen zwischen der Baum'schen Säure und ihrer Nitrosoverbindung mit der Schaeffer'schen Säure und ihrer Nitrosoverbindung geht hervor, dass die beiden erstgenannten Verbindungen dieselbe Konstitution besitzen müssen, wie die beiden letztgenannten Verbindungen. (Die Formeln sind Seite 18 aufgezeichnet.)

(1 : 4) α-Naphtolmonosulfosäure.

Da es nicht gelang, durch direkte Sulfurierung eine Sulfosäure von der Stellung (1 : 4) zu erhalten, ver-

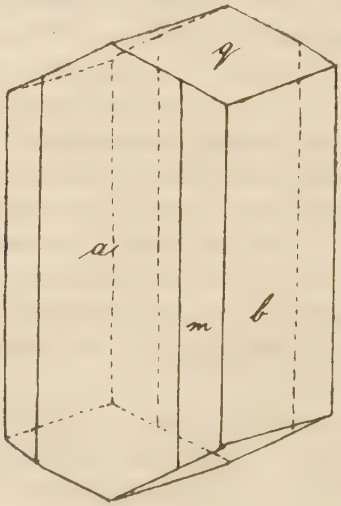
wandte ich zur Untersuchung eine Säure, die von Leopold Casella & Cie. in Frankfurt aus Naphtionsäure durch Verschmelzen mit Natronlauge dargestellt worden war.

Die Salze dieser Säure sind in Wasser so leicht löslich, dass ein Reinigen derselben durch Krystallisation sehr erschwert ist. So krystallisieren die Kalium-, Natrium- und Bleisalze nur sehr schlecht aus einer heissen Lösung beim Abkühlen, das Baryumsalz erst nach längerem Verdunsten der Lösung; das Calciumsalz erhält man in hübschen Plättchen, aber nur auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer konzentrierten Lösung des Salzes. Salpetersaures Silber wird durch die Sulfosäure reduziert.

Das einzige schön krystallisierende Salz ist das Zinksalz. Beim Verdunsten einer wässrigen Lösung desselben erhielt ich gut ausgeprägte Krystalle.

Dieselben wurden im mineralogischen Institut von Prof. Bücking in Strassburg von Herrn Burwell, dem ich dafür meinen besten Dank sage, gemessen:

Derselbe teilt mir folgendes darüber mit:



Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}2453 : 1 : 0{,}4670.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\, \infty \bar{P} \infty$,

$b = \{010\}\, \infty \breve{P} \infty$, $q = \{011\}\, \breve{P} \infty$, $m = \{110\}\, \infty P$.

Die Krystalle sind etwa $1^1/_2$ bis 2 mm lang und bis zu 2 mm dick und breit. Einige sind tafelförmig nach dem Makropinakoid $\infty \bar{P} \infty$, andere wieder nach dem Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$. Zuweilen fehlt das Prisma ∞P.

Die Krystalle sind meist rundum ausgebildet, haben glatte Flächen und geben gute Reflexe.

Folgende Winkel wurden gemessen und berechnet:

	Gemessen.	Berechnet
(110) : (100)	$= 13^0\, 47'$	—
(010) : (011)	$= 64^0\, 58'$	—
(110) : (011)	$= 84^0\, 15'$	$84^0\, 13'$

Eine gute Spaltbarkeit geht nach dem Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$.

Die Basis oP ist Ebene der optischen Axen. Die a-Achse ist erste Mittellinie.

Doppelbrechung stark und negativ.

Opt. Axen. Winkel im Öl gemessen $= 54^0\, 15'$

Brechungsexponent des Öls = 1,4690).

Das Zinksalz stellt man am besten in der Weise dar, dass man einer heissen konzentrierten Lösung des Natriumsalzes wenig konzentrierte Chlorzinklösung zugiebt, wodurch eine Menge Schmutz abgeschieden wird; sodann wird rasch filtriert und noch mehr Chlorzinklösung zugegeben. Beim Abkühlen scheidet sich in reicher Menge Zinksalz aus. Nachdem dasselbe abgesaugt und getrocknet ist, wird es mit sehr wenig heissem Wasser übergossen, einmal aufgekocht, filtriert und unter Umrühren abgekühlt. Auf diese Weise erhält

man das Salz fast ganz weiss, während die grossen Krystalle immer eine schwach braune Farbe besitzen.

Das Zinksalz zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser und ebenso beim Erhitzen im trockenen Zustande unter 100° C., wobei der Geruch von Naphtol auftritt.

Das Zink in dem Salze wurde zum Zweck der Analyse mit Natriumkarbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

I. 0,897 g Salz ergaben 0,1125 g ZnO.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn. + 8$ Mol. aqua: 10,17% Zn.

Gefunden: I. 10,07% Zn.

II. 1,09 g Salz ergaben 0,138 g ZnO.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn. + 8$ Mol. aqua: 10,17% Zn.

Gefunden: II. 10,18% Zn.

Da mit mir zu gleicher Zeit von Otto N. Witt und Herbert Kaufmann[1]) über die (1 : 4) α-Naphtolmonosulfosäure gearbeitet wurde, beschränkte ich mich nur auf die Darstellung und Analyse des Natriumsalzes der Nitrososäure, durch welche ich nachweisen konnte, dass bei der Nitrosierung eine Nitrosogruppe eintritt. Das Natriumsalz krystallisiert in schönen goldgelben Nädelchen und giebt mit Eisensalzen eine intensiv grüne Färbung, die einen Beweis für die Orthostellung der Nitrosogruppe zur Hydroxylgruppe liefert. Die Analyse des Natriumsalzes ergab folgendes Resultat:

0,6405 g Salz ergaben 0,1647 g Na^2SO^4.

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa$: 8,36% Na.

Gefunden: 8,45% Na.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24. 3157.

(1 : 5) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die (1 : 5) α-Naphtolmonosulfosäure zeigt sowohl in ihren Salzen, wie in ihren Reaktionen, eine grosse Ähnlichkeit mit der (1 : 4) α-Naphtolmonosulfosäure. Wie diese, ist jene bis jetzt durch direkte Sulfurierung des α-Naphtols noch nicht erhalten worden. Zu ihrer Darstellung ging ich von der (1 : 5) α-Amidonaphtalinsulfosäure aus.

Die Amidonaphtalinsulfosäure wurde in Ammoniak gelöst und unter gutem Umrühren mit Schwefelsäure gefällt. Sodann wurde ein Drittel des angewandten Gewichtes Nitrit in Lösung zugegeben und zur Vervollständigung der Reaktion zwölf Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Diazoverbindung abfiltriert, flüchtig zwischen Filtrierpapier getrocknet und mit Schwefelsäure (1 : 4) aufgekocht.

Je rascher diese letzte Operation vorgenommen wird, desto reiner wird die Sulfosäure, da ein Teil der gebildeten Sulfosäure mit noch unzersetzter Diazoverbindung eine Farbstoffbildung eingeht; daher es öfter vorkommt, dass die Salze eine rötliche Färbung erhalten. Zur vollständigen Reinigung kann man die freie Säure mit Bleikarbonat neutralisieren und dann das Blei mit Schwefelwasserstoff fällen, wodurch die Säure von jeder Spur des Farbstoffes befreit wird.

Ich fügte zu der zersetzten Diazoverbindung Barytwasser bis zur schwach sauren Reaktion, filtrierte vom schwefelsauren Baryt ab, dampfte die Lösung bis zur Konzentration ein und gab zu der heissen Lösung eine konzentrierte Lösung von Chlorzink. Beim Erkalten fällt das Zinksalz in schönen lanzettförmigen Nadeln aus, die aus wenig Wasser umkrystallisiert werden können. Wie bei der α-Naphtolsulfosäure (1 : 4) ist auch hier nur das Zinksalz gut krystallisierbar, wogegen alle anderen Salze schlecht oder gar nicht krystallisieren.

Jedoch unterscheidet es sich von dem oben beschriebenen durch seine geringere Zersetzlichkeit. Dieselbe tritt erst bei 130° C. ein.

Mit Diazonaphtalinsulfosäure entsteht ein roter Farbstoff, der durch Säuren nicht verändert wird. Es könnte also die (1 : 5) α-Naphtolmonosulfosäure auch zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden, wenn ihre Gewinnung aus der Amidoverbindung nicht zu umständlich wäre.

Die Analyse des Zinksalzes ergab folgende Resultate:

Das Salz wurde behufs Krystallwasserbestimmung bei 120° C. getrocknet.

1,288 g Salz ergaben 0,301 g H^2O.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn. + 8{,}5$ Mol. aqua: 23,04% H^2O.

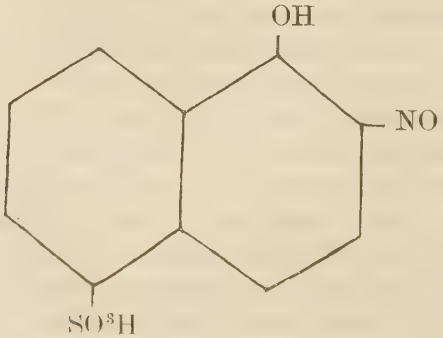
Gefunden: 23,37% H^2O.

0,987 g Salz ergaben 0,1585 g ZnO.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn.$: 12,72% Zn.

Gefunden: 12,89% Zn.

Wenn man das Zinksalz mit Nitrit und verdünnter Salzsäure zusammenbringt, so entsteht merkwürdigerweise die freie Nitrosoverbindung, welche in langen, gelben, büschelförmig gruppierten Nadeln krystallisiert. Sie färbt Eisensalze grün; ihre Konstitution ist daher:



Analyse der β-Nitroso-α-Naphtolsulfosäure:

0,648 g Substanz ergaben bei 110° C. 0,0855 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^7O^5NS + 2$ Mol. aqua: 12,50% H^2O.

Gefunden: 13,17% H^2O.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde die Substanz im Kohlensäurestrom verbrannt.

Substanz.	Barometerstand.	Temperatur.	Stickstoff.
I. 0,0985 g.	756 mm.	9,4° C.	4,3 cc.
II. 0,391 g.	758 mm.	18,2° C.	17,1 cc.

Berechnet für $C^{10}H^7O^5NS + 2$ Mol. aqua: 4,84% N.

Gefunden: I. 5,22% N. II. 5,04% N.

Um das Baryumsalz der Nitrosoverbindung darzustellen, wird das Zink des α-Naphtolsulfosauren Zinks mit Natriumcarbonat gefällt, filtriert und die Lösung nitrosiert. Das Natriumsalz krystallisiert ebenso wie die freie Säure und giebt analysiert folgende Resultate:

0,586 g Salz ergaben bei 120° C. 0,068 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa + 2$ Mol. aqua: 11,58% H^2O.

Gefunden: 11,69% H^2O.

0,5175 g Salz ergaben 0,1335 g Na^2SO^4.

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa$: 8,36% Na.

Gefunden: 8,35% Na.

Wie das Natriumsalz krystallisiert auch das Kaliumsalz. Das Baryumsalz bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen und ist, einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich.

Eine Lösung der Nitrosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure gekocht, scheidet aus schwach saurer Lösung beim Versetzen mit Kalilauge das Kaliumsalz der Nitroverbindung in langen, dünnen gelbbraun gefärbten Nadeln aus. In diesem Falle wird, da die

Parastellung frei ist, die Sulfogruppe nicht aus dem Molekül verdrängt.

0,5385 g Salz ergaben 0,133 g K^2SO^4

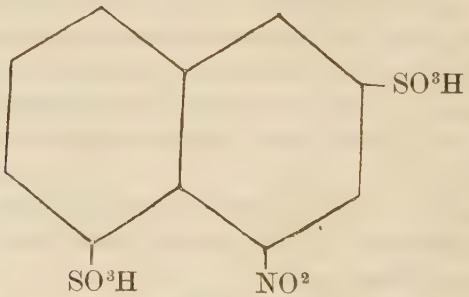
Berechnet für $C^{10}H^5O^8N^2SK$: 11,08% K.

Gefunden: 11,14% K.

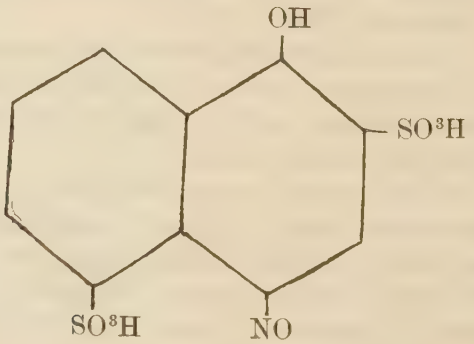
Paranitroso-α-Naphtoldisulfosäure.

Im Anschluss an die β-Nitroso-α-Naphtolmonosulfosäure (1:5) möchte ich noch die Nitrosoverbindung einer α-Naphtoldisulfosäure beschreiben, deren Entstehung einer eigentümlichen Reaktion zu verdanken ist.

Wenn man eine Nitronaphtalindisulfosäure folgender Konstitution



mit konzentrierter Natronlauge kocht, erhält man eine Nitrosonaphtoldisulfosäure, welcher die Konstitutionsformel



zu Grunde liegt. Bevor ich auf den Constitutionsbeweis eingehe, will ich die Darstellung dieser Säure beschreiben.

Die erstgenannte Nitrodisulfosäure, welche als ε-Disulfosäure[1]) bezeichnet wird, entsteht, wenn man in ein Gemisch von vier Teilen konzentrierter und einem Teil rauchender Schwefelsäure bei 110° C. einen Teil pulverisiertes Naphtalin einträgt, und die Lösung vier Stunden unter öfterem Umschütteln belässt. Nach langsamem Erkalten giebt man zu der dickflüssigen Masse unter gutem Schütteln ein Molekül Salpetersäure, in der gleichen Menge Schwefelsäure gelöst. Hierbei darf die Temperatur nicht über 40° C. steigen. Zur vollständigen Nitrierung lässt man die Masse zwölf Stunden stehen und giesst sie dann in eine überschüssige konzentrierte Chlorkaliumlösung. Das ausfallende Kaliumsalz besteht aus gelben kurzen Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Aus einer wässrigen Lösung fällt es durch Kalilauge im Überschuss wieder aus. In rauchender Schwefelsäure löst es sich ohne Verkohlung mit roter Farbe, die beim Erhitzen in eine gelbe umschlägt. Das Calciumsalz, schwach gelbgefärbte Nadeln, ist leicht löslich in Wasser. Noch leichter löslich ist das schwach gelb gefärbte Baryumsalz, das in flachen, radialen Nadeln krystallisiert. Ebenso das in fast farblosen, langen, dünnen Nadeln krystallisierende Zinksalz. Die Blei- und Kupfersalze sind wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser kaum krystallisiert zu erhalten.

Analyse des Kaliumsalzes:

Dasselbe krystallisiert ohne Krystallwasser.

I. 0,172 g Salz ergaben 0,072 g K^2SO^4.

II. 0,1085 g Salz ergaben 0,0455 g K^2SO^4.

---

[1]) Patent-Anmeldung B. 9514.

Berechnet für $C^{10}H^5O^8NS^2K^2$: 19,07 % K.
Gefunden: I. 18,78 % K. II. 18,8 % K.

Die durch Reduktion der Nitrosäure, mit Zink und Salzsäure, erhaltene Amidosäure kombiniert nicht mit Diazoverbindungen, giebt aber, selbst diazotiert, mit (1:2) α-Naphtolsulfosäure eine rote Färbung, die eine stärker blaue Nüance hat, als die mit Diazonaphtalinmonosulfosäure erhaltbare.

Zur Darstelluug der Nitrosonaphtalindisulfosäure wird nun das Nitronaphtalindisulfosaure Kalium in wenig heissem Wasser gelöst und mit konzentrierter Natronlauge wieder ausgefällt. Wird dann stark gekocht, so geht die Reaktion in kurzer Zeit und vollständig vor sich. Ihr Ende ist daran zu erkennen, dass alles in Lösung gegangen ist.

Um das Volumen der Flüssigkeit nicht zu verringern und das Spritzen zu vermeiden, ist es zweckmässig, das Kochgefäss zuzudecken. Das Kochen muss gleich nach Beendigung der Reaktion unterbrochen werden, da sonst ein Zerfall des Moleküls, verbunden mit einem starken Geruch nach Ammoniak eintritt. Das dadurch entstehende Produkt bildet rötlich gefärbte Plättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

Nachdem also alles durch Kochen in Lösung gegangen, lässt man langsam erkalten, um das Absaugen zu erleichtern. Der gelatinöse Brei besteht aus haarfeinen, grün schimmernden Krystallen. Sie werden abgesaugt und getrocknet. Nach Lösung in sehr wenig Wasser fällt auf Zusatz von Säure und etwas Chlorkalium das Kaliumsalz in kleinen gelben, radial gelagerten Nadeln aus.

Das basische grüne Kaliumsalz löst sich ausserordentlich leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser und Alkalien und ist nur durch Alkohol wieder fällbar.

Das basische Kalciumsalz besteht aus strahlenförmig gruppierten, gelben Nadeln und ist sehr leicht löslich in Wasser; ebenso das neutrale Kalciumsalz. Das basische Baryumsalz zeigt rotgelbe Aggregate, die in Wasser schwerer löslich sind; dagegen lösen sich die büschelförmigen gelben Nadeln des neutralen Salzes leichter.

Aus der Analyse des neutralen Kaliumsalzes ergiebt sich die Isomerie desselben mit dem oben beschriebenen Paranitronaphtalindisulfosauren Kalium:

4,6785 g Substanz ergaben bei 130° C. 0,3025 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^5O^8NS^2K^2 + 1{,}5$ Mol. aqua: 6,19% H^2O.

Gefunden: 6,47% H^2O.

0,1235 g Substanz ergaben 0,0525 g K^2SO^4

Berechnet für $C^{10}H^5O^8NS^2K^2$: 19,07% K.

Gefunden: 19,02% K.

Die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Säure wurde durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in eine Amidoverbindung übergeführt.

Die freie Amidosäure ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert aus einer heissen Lösung beim Abkühlen in farblosen Nadeln. In Alkalien gelöst, färbt sie sich beim Stehen an der Luft grün.

Ihr Silbersalz, welches gelblichweiss gefärbt ist, ist kaum krystallinisch und unlöslich in Wasser. Dagegen sind die Kalium-, Baryum- und Kupfersalze so leicht löslich, dass sie nur auf Zusatz des Fällungsmittels krystallisiert erhalten werden können.

Die Amidosäure und ihre Salze verbinden sich nicht mit Diazoverbindungen und sind durch Nitrit und Säure nicht in Diazoverbindungen überführbar.

Unter Anwendung von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung wurden aus der Amidosäure die Sulfogruppen eliminiert. Die Flüssigkeit wurde dann mit

Natriumcarbonat neutralisiert und mit Benzol ausgezogen. Auf Zusatz von Ligroin scheiden sich beim Verdunsten graubraune Nädelchen aus. Sie oxydieren sich in der Lösung leicht und sind deshalb schwer isolierbar. Sie bestehen ans Amidonaphtol:

0,20125 g Substanz ergaben 0,5505 g CO^2.

0,20125 g Substanz ergaben 0,1125 g H.

Berechnet für $C^{10}H^9ON$: 75,47 % C. 5,66 % H.

Gefunden: 74,55 % C. 6,20 % H.

Es teilt dieses Amidonaphtol seine Reaktionen mit denen des 1 : 4 α-Amidonaphtols[1]). Es fallen aus einer Lösung desselben durch Bromwasser weissgelbe Nadeln aus, und durch Oxydation tritt ein intensiver Geruch nach Naphtochinon auf. Dasselbe habe ich isoliert und durch seinen Schmelzpunkt bestimmt.

In Folge der angegebenen Reaktionen herrscht wohl kein Zweifel mehr über die Identität des erhaltenen Amidoproduktes mit dem (1 : 4) α-Amidonaphtol. Es ergiebt sich aber hieraus die Konstitution der Nitrosoverbindung, welche oben beschrieben wurde. In ihr nimmt die Nitrosogruppe die Stelle der Amidogruppe ein, die Hydroxylgruppe befindet sich daher in der Parastellung zur Nitrosogruppe. In der Nitronaphtalindisulfosäure (pag. 26) befinden sich die Sulfogruppen in der Meta- und Peristellung zur Nitrogruppe; daher nehmen sie in der Nitrosoverbindung (pag. 26) dieselbe Stellung ein.

(1 : 7) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die (1 : 7) α-Naphtolmonosulfosäure hat mit den schon beschriebenen (1 : 4) und (1 : 5) α-Naphtolmonosulfosäuren das gut krystallisierende Zinksalz gemein.

---

[1]) Friedlaender, Theerfarbenfabr. II. S. 281.

Es wurde aus α-Naphtylaminsulfosäure von der Stellung (1 : 7) durch Diazotieren und Aufkochen der gebildeten Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Bei ersterer Operation darf man jedoch nicht zu viel Wasser in Anwendung bringen, da die entstandene Diazoverbindung darin leichter löslich ist, als die der Naphtylaminsulfosäure (1 : 5).

Auf Zusatz einer Chlorzinklösung zu einer konzentrierten Lösung der Säure fällt das Zinksalz in grossen strahlenförmig gruppierten und etwas bräunlich gefärbten Nadeln aus, deren Zusammensetzung aus folgender Analyse hervorgeht.

2,4255 g Salz ergaben bei 110° C. 0,533 g H^2O.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn$ + 8 Mol. aqua: 21,65 % H^2O.

Gefunden: 21,97 % H^2O

1,102 g Salz ergaben 0,175 g ZnO.

Berechnet für $C^{20}H^{14}O^8S^2Zn$: 12,72 % Zn.

Gefunden: 12,70 % Zn.

Das Nitroso-Natriumsalz entsteht durch Kochen des Zinksalzes der Sulfosäure mit Natriumcarbonat und darauffolgendes Nitrosieren des entstandenen Natriumsalzes mit Nitrit und verdünnter Säure.

Es krystallisiert mit anderthalb Molekülen Wasser und ist etwas dunkler gefärbt, als die früher beschriebenen Nitrososalze.

Analyse:

1,1215 g Salz ergaben bei 120° C. 0,0105 g H^2O

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa$ + 1,5 Mol. aqua: 8,94 % H^2O.

Gefunden: 9,33 % H^2O.

1,111 g Salz ergaben 0,286 g Na^2SO^4

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa$: 8,36 % Na:

Gefunden 8,37 % Na.

(1 : 8) α-Naphtolmonosulfosäure.

Die (1 : 8) α-Naphtolmonosulfosäure, deren inneres Anhydrid unter dem Namen Naphtsulton bekannt ist, wurde ebenfalls durch Überführung der entsprechenden Amidoverbindung in die Diazosäure und Zersetzung der letzteren mit angesäuertem Wasser dargestellt.

Sie fluoresziert in alkalischer Lösung tief dunkelblau und giebt ein hübsches Natriumsalz der Nitrosoverbindung. Dasselbe krystallisiert in glänzenden, strahlenförmig gruppierten Nadeln und ist hellgelb gefärbt.

Es krystallisiert mit anderthalb Molekülen Wasser:

1,166 g Salz ergaben bei 120° C. 0,1045 g H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa + 1{,}5$ Mol. aqua: 8,94 % H^2O.

Gefunden: 8,97 % H^2O.

1,0615 g ergaben 0,275 g Na^2SO^4

Berechnet für $C^{10}H^6O^5NSNa$: 8,36 % Na.

Gefunden: 8,40 % Na.

Verzeichnis der dargestellten Körper.

1. (1 : 2) α-Naphtolmonosulfosäure:
   a) Kaliumsalz.
2. (1 : 2 : 4) Paranitroso-α-Naphtolmonosulfosäure:
   a) Kaliumsalz.
   b) Natriumsalz.
   c) Baryumsalz.
   d) Kalciumsalz.
3. Baum'sche Säure:
   a) Kaliumsalz.
4. Nitrosoverbindung derselben:
   a) Kaliumsalz.
   b) Baryumsalz.

5. (1 : 4) α-Naphtolmonosulfosäure:
   a) Kaliumsalz.
   b) Natriumsalz.
   c) Bleisalz.
   d) Baryumsalz.
   e) Kalciumsalz.
   f) Zinksalz.
6. β-Nitroso-α-Naphtolmonosulfosäure (1 : 4):
   a) Natriumsalz.
7. (1 : 5) α-Naphtolmonosulfosäure:
   a) Zinksalz.
8. Deren Nitrosoverbindung:
   a) Freie Säure.
   b) Natriumsalz.
   c) Kaliumsalz.
   d) Baryumsalz.
9. Nitroprodukt der ε-Disulfosäure:
   a) Kaliumsalz.
   b) Kalciumsalz.
   c) Baryumsalz.
   d) Zinksalz.
10. Reduktionsprodukt derselben.
11. Paranitroso-α-Naphtoldisulfosäure (2 : 5):
   a) Neutrales und basisches Kaliumsalz.
   b) Neutrales und basisches Kalciumsalz.
   c) Neutrales und basisches Baryumsalz.
12. Durch Reduktion die entsprechende Amidoverbindung:
   a) Silbersalz.
   b) Kaliumsalz.
   c) Baryumsalz.
   d) Kalciumsalz.

13. Durch Eliminierung der Sulfogruppen Para Amido-α-Naphtol.
14. (1 : 7) α-Naphtolmonosulfosäure:
    a) Zinksalz.
15. Deren Nitrosoverbindung:
    a) Natriumsalz.
16. Nitrosoverbindung des Naphtsultons:
    a) Natriumsalz.